

Studien über die Zersetzung einfacher organischer Verbindungen durch Zinkstaub.

Von Dr. **Hans Jahn.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. E. Ludwig.)

I. Abhandlung.

Die Alkohole.

Die interessanten Zersetzungen, welche zahlreiche organische Verbindungen beim Erhitzen mit Zinkstaub erleiden, sind namentlich in neuerer Zeit oft und mit Vortheil zur Aufklärung der Constitution der betreffenden Verbindungen benützt worden, ohne dass man bis jetzt in allen Fällen einen klaren Einblick in den Mechanismus dieser Zersetzungen gewonnen hätte. Es schien daher nicht ohne Interesse zu sein, die Zersetzung einfacher, und ihrer Constitution nach vollkommen aufgeklärter organischer Verbindungen durch Zinkstaub einer genaueren Untersuchung zu unterziehen.

Ich habe mich zunächst dem Studium der Alkohole zugewendet, vorbehaltlich auf andere Verbindungen wie Äther, Ester, Säuren, bei einer späteren Gelegenheit zurückzukommen. Die Versuche sind meist in der Art ausgeführt worden, dass die Alkohole, nachdem sie sorgfältig entwässert waren, über Zinkstaub destillirt wurden, der in einem Verbrennungsofen erwärmt wurde. Um die Erscheinungen durch secundäre Processe thunlichst wenig zu compliciren, wurde dafür Sorge getragen, dass der Zinkstaub nie ins Glühen gerieth. Die entweichenden Gase wurden durch zwei Kolben geleitet, von denen der eine leer und mit Schnee oder Eis gut gekühlt, der andere dagegen mit Wasser gefüllt war, um den Alkoholdampf zurückzuhalten. Die Gase wurden theils über Wasser, theils nach der von Bunsen angegebenen Methode in Röhrchen, die nach Beendigung des Versuches abgeschmolzen wurden, aufgesammelt.

Methylalkohol.

Ich verwendete zu meinen Versuchen reinen, durch Destillation über metallischem Natrium vollständig entwässerten Alkohol. Es trat, so wie der Alkoholdampf mit dem erwärmten Zinkstaub in Berührung kam, eine lebhafte Gasentwicklung ein, während sich in dem leeren, gekühlten Kolben eine leicht bewegliche, schwach fluorescirende Flüssigkeit ansammelte. Dieselbe wurde im Linnemann'schen Apparat fractionirt destillirt und erwies sich als im Wesentlichen aus unverändertem Holzgeist bestehend, dem nur verschwindende Spuren von höher siedenden Flüssigkeiten beigemengt waren. Einen Aufschluss über die Zersetzung des Alkohols konnte also nur die Untersuchung der bei der Reaction auftretenden Gase liefern.

Die Untersuchung zahlreicher bei verschiedenen Versuchen gewonnener Gasproben hat das Resultat ergeben, dass der Methylalkohol durch den Zinkstaub im Wesentlichen glatt auf in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten wird.

Ich überzeugte mich zunächst durch einen qualitativen Versuch von der Gegenwart des Kohlenstoffes in dem Gase, indem ich eine Gasprobe im Eudiometer mit Sauerstoff verpuffte und alsbald eine Kaliperle einführte. Der Versuch ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Nach der Explosion	160·54
Nach Absorption der CO_2	138·18
Differenz	22·36

Die quantitative Untersuchung einiger Gasproben ergab dann des Weiteren, dass das Gas aus Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand. Ich fand:

Analyse I.	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	46·59
Nach Zusatz von Sauerstoff und Luft	228·95
Nach der Explosion	168·66
Nach Absorption der CO_2	155·96

demnach entspricht einem Volum des Gases:

Contraction	1·2940
Kohlensäure	0·2726

und man findet durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$\frac{3x}{2}+\frac{y}{2}=$	1·2940
$y=$	0·2726
Wasserstoff =	0·7718
Kohlenoxyd =	0·2726
	1·0444

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

Analyse II.	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	47·056
Nach Zusatz von Sauerstoff und Luft	241·07
Nach der Explosion	184·28
Nach Absorption der CO_2	168·13.

Es ergibt sich hieraus, dass der Volumeinheit des untersuchten Gases entspricht:

Contraction	1·2068
Kohlensäure	0·3432

man findet mithin durch Auflösung der oben angeführten Gleichungen:

Wasserstoff	0·6901
Kohlenoxyd	0·3432
	1·0333

Eine zweite Analyse derselben Gasprobe ergab:

Analyse III.	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	31·744
Nach Zusatz von O	88·992
Nach der Explosion	50·889
Nach Absorption der CO_2	40·152

Man findet also für die Volumeinheit des Gases:

Contraction	1·2003
Kohlensäure	0·3382

und dem gemäss:

Wasserstoff	0·6874
Kohlenoxyd	0·3382
	1·0256

Die Menge des verbrauchten Sauerstoffes ergibt sich zu:

$$57 \cdot 248 - 40 \cdot 152 = 17 \cdot 096$$

oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

$$0 \cdot 54$$

während dieselbe der Theorie nach 0·50 hätte sein müssen.

Der Beweis für die Abwesenheit eines ungesättigten Kohlenwasserstoffes wurde durch einen Absorptionsversuch mit rauchender Schwefelsäure erbracht. Eine zweite Probe des für die Analyse I benützten Gases wurde in einem Absorptionsrohr getrocknet und alsdann mit rauchender Schwefelsäure behandelt. Schon das Constantbleiben des Volumens schloss die Gegenwart eines ungesättigten Gases aus. Zum Überfluss wurde das Gas in ein Eudiometer übergefüllt, und noch einmal analysirt. Die Analyse ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum .	61·227
Nach Zusatz von Sauerstoff und Luft . .	215·130
Nach der Explosion.	137·110
Nach Absorption der CO_2	119·260.

Es entspricht mithin der Volumeinheit des Gases:

Contraction .	1·2742
Kohlensäure	0·2915

und die Auflösung der oben angeführten Gleichungen ergab:

Wasserstoff	0·7526
Kohlenoxyd	0·2915
	1·0441

Ein Vergleich dieser Analyse mit der obigen (I) ergibt, dass sich die Zusammensetzung des Gases nicht geändert hatte, dass mithin kein ungesättigtes Gas bei der fraglichen Reaction entstanden war.

Sprachen nun schon diese Analysen, so wie die für das Kohlenoxyd so charakteristische blaue Flamme, mit der das Gas brannte, ziemlich unzweideutig für die Richtigkeit meiner oben ausgesprochenen Annahme, so schien es doch erwünscht, noch auf einem anderen Wege einen Beweis für die Gegenwart des Kohlenoxydes zu erbringen.

Professor E. Ludwig (Liebig's Annalen 162, 47) hat bekanntlich den Nachweis geliefert, dass das Kohlenoxyd durch eine Lösung von Chromsäure leicht und vollständig oxydirt wird; eine Beobachtung, die die Handhabe für einen zweifachen Nachweis des Kohlenoxydes in dem vorliegenden Gasgemenge abgab. Denn da Kohlenoxyd bei der Oxydation ein seinem eigenen Volum gleiches Volum Kohlensäure liefert, so musste erstens das Gasvolum durch die Oxydation nicht geändert werden, und andererseits musste die Bestimmung des nach der Oxydation vorhandenen Kohlensäurevolumens mit dem aus den obigen Analysen berechneten Kohlenoxydvolumen übereinstimmen.

Ehe ich das aus dem Methylalkohol gewonnene Gas in dieser Richtung untersuchte, schien es mir jedoch geboten, durch Versuche an Wasserstoff-Kohlenoxydgemengen einem Einwurf zu begegnen, den man möglicherweise machen konnte. Insofern nämlich bei günstiger Temperatur und hinreichender Concentration der Chromsäurelösung der Wasserstoff gleichfalls angegriffen wird, konnte man einwenden, dass das Constantbleiben des Volumens ein zufälliges sei, da die Volumvergrösserung bei der Oxydation des kohlenstoffhaltigen Gases der durch die Oxydation des Wasserstoffes bedingten Contraction gleich sein konnte. Dieser Einwurf war leicht durch Experimente in der obigen Richtung zu entkräften.

Ich stellte mir ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff dar, indem ich feuchte Kohlensäure über erwärmten Zinkstaub leitete. Professor E. Ludwig hat nämlich schon vor längerer Zeit die interessante Beobachtung gemacht, dass erwärmter Zinkstaub die Kohlensäure zu Kohlenoxyd zu reduciren im Stande ist; und zwar geht die Reduction, wenn man den Gasstrom nicht allzu schnell über den Zinkstaub streichen lässt, quantitativ vor sich. Ich habe in der Weise experimentirt, dass ich ein Rohr mit Mangancarbonat und Zinkstaub beschickte, ganz in der Weise, wie die Röhren zu Stickstoffbestimmungen hergerichtet werden, und die Temperatur im Ofen so regulirte, dass die feuchte Kohlensäure im langsamen Strome den Zinkstaub passirte. Das aus dem Rohr austretende Gas wurde hierauf über Quecksilber aufgefangen. Ich habe zahlreiche derartige Versuche angestellt und habe ausnahmlos gefunden, dass das Gas nur noch Spuren von Kohlensäure enthält, dass also die Reduction eine quantitative ist. So fand ich:

I.	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	.87·81
Nach Absorption der CO_2	.87·42
Differenz	0·39

II.	
Ursprüngliches Volum	71·105
Nach Absorption der CO_2.	71·009
Differenz	0·096

Ein auf diese Weise dargestelltes Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd wurde nun einem Oxydationsversuche unterzogen. Zu dem Ende wurde eine Gasprobe in ein Absorptionsrohr gebracht, und successive mit Chromsäure und Alkali behandelt. Es ergab sich:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	.108·77
Nach der Oxydation.	.108·84
Nach Absorption der Co_2	53·10

Das Constantbleiben des Volumens beweist also zunächst, dass die von mir angewendete Chromsäurelösung den Wasserstoff nicht angreift, ferner folgt aus diesem Versuch, dass durch die Oxydation

55·74 Vol. Kohlensäure

gebildet waren, dass mithin die Volumeinheit des vorliegenden Gases:

0·512 Vol. Kohlenoxyd

enthält. Eine eudiometrische Analyse desselben Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	.24·73
Nach Zusatz von O.	.47·192
Nach der Explosion	.24·594
Nach Absorption der CO_2.	.10·610.

Es ist zufolge dieser Daten für die Volumeinheit dieses Gases:

Contraction	.0·91378
Kohlensäure	.0·56546

das Gas enthält mithin:

Wasserstoff	.0·42
Kohlenoxyd	.0·57
	0·99

Es stimmen also die Kohlenoxydmengen, die nach dem eudiometrischen und absorptiometrischen Verfahren gefunden sind, annähernd unter einander überein, und es hatte dieser Versuch die vollständige Brauchbarkeit der in Aussicht genommenen Methode erwiesen.

Es wurde nunmehr das Gas aus Methylalkohol in analoger Weise untersucht. Der Oxydationsversuch ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	.94·13
Nach der Oxydation.	.94·73
Nach Absorption der CO_2.	.65·90

Die kleine Volumvergrösserung kann wohl mit Fug und Recht den ganz unvermeidlichen Spuren von Luft zugeschrieben werden, die man beim Einführen der Gypsperlen mit in das Gas bekommt, so dass das Volum als unverändert betrachtet werden kann. Ferner folgt aus diesem Versuch, dass durch die Oxydation ein Kohlensäurevolum gebildet worden ist, das

0·306 Vol. Kohlenoxyd

in der Volumeinheit des ursprünglichen Gases entspricht, eine Menge, die der auf eudiometrischem Wege gefundenen (0·2915) sehr nahe kommt. Es ist also durch diesen Versuch die vollkommene Richtigkeit der obigen Voraussetzung erwiesen.

Es erübrigte noch eine Frage zu beantworten. Die obigen Analysen haben alle eine etwas zu grosse Contraction ergeben, und wenn ich mir auch dessen wohl bewusst war, dass die Abweichungen dieser und noch später zu besprechender Analysen in der leider trotz des sorgfältigsten Experimentirens unvermeidlichen Verunreinigung der Gase durch Dämpfe ihren Grund haben konnten, so erschien es doch nicht als überflüssig, zu untersuchen, ob nicht neben dem Kohlenoxyd, das die überwiegende Menge des kohlenstoffhaltigen Gases ausmacht, ein zweites Gas, etwa

Grubengas, das durch eine Reduction des Methylalkoholes entstanden sein konnte, enthalten sei. Diese Frage liess sich einfach durch eine Analyse des mit Chromsäure oxydirten Gases erledigen; war nämlich das letztere — selbstverständlich nachdem die durch Oxydation des Kohlenoxydes entstandene Kohlensäure entfernt war — kohlenstoffhaltig, so musste Grubengas vorhanden sein, da dieses allein von Chromsäure nicht angegriffen wird.

Der Versuch hat erwiesen, dass thatsächlich geringe Mengen von Grubengas in dem Gase vorhanden sein müssen, ich fand nämlich bei der Analyse einer oxydirten Gasprobe:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	40·033
Nach Zusatz von Sauerstoff	92·337
Nach der Explosion	37·153
Nach Absorption der CO_2	33·979
Nach Zusatz von Wasserstoff.	.190·750
Nach der Explosion	27·787

Aus der nach der letzten Explosion eingetretenen Contraction folgt, dass: $\frac{91 \cdot 963}{3} = 30 \cdot 654$ Volumen Sauerstoff unverbraucht geblieben waren, dass dem Gas mithin 3·325 Vol. Stickstoff, bezüglich 4·107 Vol. Luft beigemengt waren. Das Volum des brennbaren Gases betrug daher:

35·926

und man findet für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction	.1·536
Kohlensäure	.0·088

mithin enthält das Gas, wie die Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 1 \cdot 536$$

$$y = 0 \cdot 088$$

ergibt:

$$\begin{aligned} \text{Wasserstoff} &= 0 \cdot 906 \\ \text{Grubengas} &= 0 \cdot 088 \\ \hline & \;\; 0 \cdot 994 \end{aligned}$$

Eine weitere Bestätigung für die Richtigkeit der Annahme, dass das kohlenstoffhaltige Gas Grubengas sei, lieferte die Bestimmung der verbrauchten Sauerstoffmenge. Es waren an Sauerstoff vorhanden:

Reiner.	52·304	Vol.
In der Luft.	0·882	
	53·186	

davon sind 30·654 unverbraucht geblieben, also beträgt die Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

22·532 Vol.

oder für die Volumeinheit des brennbaren Gases berechnet:

0·627

während sie der Theorie nach:

$$\frac{x}{2} = 0\cdot453$$
$$2y = 0\cdot176$$
$$0\cdot629$$

hätte sein sollen.

Die Frage, ob diese, wenn auch geringe, so doch mit Sicherheit nachweisbare Menge von Grubengas direct aus dem Methylalkohol oder durch Reduction des Kohlenoxydes durch Wasserstoff:

$$CO + H_6 = CH_4 + H_2O$$

entstanden sei, glaube ich, gestützt auf meine Versuche dahin beantworten zu können, dass die erstere Erklärung die richtige ist. Ich habe, um nascirendes Kohlenoxyd und nascirenden Wasserstoff mit einander in Reaction treten zu lassen, stark feuchte, durch Erhitzen von Natriumbicarbonat erhaltene Kohlensäure über warmen Zinkstaub geleitet, habe dann das über Quecksilber aufgefangene Gas mittelst Chromsäure und Alkali vom Kohlenoxyd befreit, und den Rückstand einer Analyse unterzogen. Dieselbe hat ergeben, dass derselbe aus reinem Wasserstoff besteht, denn die Mengen der bei der Verpuffung gebildeten Kohlensäure sind zu gering, um in Rechnung gezogen werden zu können. Ich fand:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	47·49
Nach Zusatz von Sauerstoff	160·76
Nach der Explosion	90·58
Nach Absorption der CO_2.	90·07.

Es berechnet sich demnach für die Volumeinheit des Gases:

Contraction	..1·477
Kohlensäure	..0·010
Verbrauchter Sauerstoff	.0·489

berücksichtigt man nun, dass der Theorie nach für reinen Wasserstoff:

Contraction	.=1·5
Verbrauchter Sauerstoff	.=0·5

ist, so muss man wohl das obige Gas für reinen Wasserstoff ansprechen, und es für erwiesen halten, dass bei den hier in Betracht kommenden Versuchsbedingungen Grubengas aus Kohlenoxyd und Wasserstoff nicht entstehen kann. Das in dem oben besprochenen Gase nachgewiesene Grubengas war also jedenfalls direct aus dem Methylalkohol entstanden.

Fassen wir also die Resultate dieser Untersuchung zusammen, und sehen wir von den geringen Grubengasmengen, die gegenüber den mehr als dreifachen des Kohlenoxydes nicht in Betracht kommen, vorläufig ab, so können wir sagen, dass das Methylalkoholmolekül unter dem Einfluss erwärmten Zinkstaubes glatt auf in Kohlenoxyd und Wasserstoff zerfällt.

Das relative Verhältniss der Wasserstoff- und Kohlenoxydmengen gibt einen willkommenen Beweis für die Richtigkeit dieser Behauptung. Da Wasserstoff sowohl als Kohlenoxyd von Wasser nur wenig absorbirt werden, so musste das Gas in seiner ursprünglichen Zusammensetzung durch das Auffangen über Wasser nicht wesentlich modificirt werden. Wenn nun aber in der That das Methylalkoholmolekül sich in der oben aufgestellten Weise spaltet, so muss laut der Gleichung:

$$CH_4O = CO + H_4$$

das Verhältniss:

$$CO : H = 1 : 2$$

sein. Ein Blick auf die oben gegebenen analytischen Daten beweist, dass in der That das relative Verhältniss der gefundenen Wasserstoff- und Kohlenoxydmengen ein dem theoretischen sehr nahe kommendes ist, nämlich im Mittel der beiden Analysen II und III:

$$0 \cdot 3407 : 0 \cdot 6887 = 1 : 2 \cdot 0214.$$

Aethylalkohol.

Über die Zersetzungen des Äthylalkoholes bei höherer Temperatur sind mannigfache Versuche bereits in früherer Zeit ausgeführt worden, ohne dass dieselben zu klaren Resultaten geführt hätten. Es werden unter den Zersetzungsproducten angeführt: Kohlenoxyd, Wasser, Wasserstoff, Sumpfgas, Äthylen, Naphtalin etc. Saussure (Gmelin, Handbuch IV, 552) gibt an, es entstünde ein Gas von dem specifischen Gewichte 0·584, das bei seiner Verpuffung 81·15 Vol. CO_2 liefert und 122 Vol. Sauerstoff verbraucht.

Er berechnete hieraus die Zusammensetzung des Gases zu:

18·85% Wasserstoff
48·00% Grubengas
33·15% Kohlenoxyd.

Einem derartigen Gemenge entspräche das specifische Gewicht 0·601 und es wäre

Gebildete Kohlensäure	Verbrauchter Sauerstoff
	9·42
48·00	96·00
33·15	16·57
81·15	121·99

Trotzdem hielt ich es nicht für überflüssig, die Versuche noch einmal zu wiederholen, denn einerseits hatte Saussure unter anderen Bedingungen gearbeitet, insofern er den Alkoholdampf durch ein glühendes Porcellanrohr leitete, und andererseits fehlen genauere analytische Belege. Es war nach den Erfahrungen, die ich beim Methylalkohol gemacht hatte, ja allerdings zu erwarten, dass die Zersetzung in dem oben angedeuteten Sinne vor sich gehen würde, dass also eine vollständige Sprengung des Alkoholmoleküls einträte; allein es war auf Grund der Beobachtung, dass geringe Mengen des Methylalkoholes zu Grubengas reducirt

werden, zu vermuthen, dass auch aus dem Äthylalkohol ein ihm näher stehendes Zersetzungsproduct müsse erhalten werden können. Beide Erwartungen haben denn auch durch das Experiment ihre vollständige Bestätigung gefunden, nur hat sich der wesentliche Unterschied zwischen dem Methyl- und Äthylalkohol ergeben, dass, während bei dem ersteren die beiden Zersetzungen stets gleichzeitig auftreten, sie sich bei dem letzteren unter geeigneten Versuchsbedingungen vollständig von einander trennen lassen.

Ich destillirte zunächst vollkommen wasserfreien Alkohol über Zinkstaub, der in einem Verbrennungsrohr zu schwach dunkler Rothgluth erhitzt war. Es trat eine stürmische Gasentwickelung ein, während sich in dem gekühlten Kolben eine Flüssigkeit ansammelte, die, wie durch fractionirte Destillation nachgewiesen wurde, aus unzersetztem Alkohol bestand. Die ganze Flüssigkeit destillirte bis auf verschwindende Mengen zwischen 78° und 80° C. über. Die Untersuchung des über Wasser aufgefangenen Gases ergab das unzweifelhafte Resultat, dass es aus Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff bestand, dass also der Zinkstaub eine Zersetzung im Sinne der Gleichung:

$$C_2H_6O = CH_4 + CO + H_2$$

bewirkt hatte. Ich fand nämlich:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	39·63
Nach Zusatz von Sauerstoff	.135·30
Nach der Explosion	85·15
Nach Absorption der CO_2	64·63
Nach Zusatz von Wasserstoff.	.252·05
Nach der Explosion	67·18.

Die letzte Contraction ergibt, dass:

$$\frac{184 \cdot 87}{3} = 61 \cdot 62 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben waren, dass das Gas mithin 3·01 Vol. Stickstoff und dem zu Folge 3·81 Vol. Luft enthielt. Das Volum des brennbaren Gases ist also:

35·82

und man findet für die Volumeinheit brennbaren Gases:

Contraction	. = 1·400
Kohlensäure.	. = 0·573.

Ferner war an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	. = 95·67
In der Luft	. = 0·80
	96·47

und da 61·62 Vol. Sauerstoff unverbraucht geblieben waren, sind 34·85, oder für die Volumeinheit berechnet:

0·973 Vol.

Sauerstoff verbraucht worden. Durch Auflösung der Gleichungen:

$$x+y+z=1$$

$$\frac{3x}{2}+2y+\frac{z}{2}=1\cdot400$$

$$y+z=0\cdot573$$

findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	. . = 0·427
Grubengas .	. = 0·316
Kohlenoxyd	. = 0·257
	1·000.

Ein derartig zusammengesetztes Gas müsste der Theorie nach an Sauerstoff verbrauchen:

$$\frac{x}{2}=0\cdot213$$

$$2y=0\cdot632$$

$$\frac{z}{2}=0\cdot128$$

$$0\cdot973$$

eine Zahl, die mit der experimentell gefundenen übereinstimmt.

Ein mit diesem Gas ausgeführter Oxydationsversuch erwies zunächst die Gegenwart des Kohlenoxydes. Es wurde nämlich gefunden:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	70·681
Nach der Oxydation. . . .	.72·996
Nach Absorption der CO_2.	. . .54·061.

Es ist mithin das durch die Oxydation gebildete Kohlensäurevolum für die Volumeinheit gleich

0·267

während oben 0·257 Vol. Kohlenoxyd gefunden wurden.

Ferner ergab die Analyse des oxydirten Gases:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	55·85
Nach Zusatz von Sauerstoff . .	.113·66
Nach der Explosion	27·90
Nach Absorption der CO_2	13·52
Nach Zusatz von Wasserstoff .	99·50
Nach der Explosion	67·50.

Aus der letzten Contraction folgt, dass:

$$\frac{32\cdot 00}{3} = 10\cdot 66 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben waren, dass mithin das Gas 2·86 Vol. Stickstoff oder 3·62 Vol. Luft enthielt. Das Volum des brennbaren Gases ergibt sich also zu:

52·53

und man findet für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction .	. . 1·642
Kohlensäure . . .	. . 0·275
Verbrauchter Sauerstoff	. 0·917.

Löst man die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 1\cdot 642$$
$$y = 0\cdot 275$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	. = 0·728
Grubengas	. = 0·275
	1·003

und demgemäss für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0\cdot 364$$
$$2y = 0\cdot 550$$
$$0\cdot 914$$

also in vollkommener Übereinstimmung mit dem Experiment.

Um einen weiteren Beleg für die Richtigkeit der oben aufgestellten Zersetzungsgleichung zu finden, wurde eine zweite Versuchsreihe in etwas modificirter Form angestellt. Wenn nämlich in der That das Gas, wie oben vorausgesetzt wurde, aus Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff besteht, so muss nicht allein der Oxydationsversuch dieselbe Menge Kohlenoxyd ergeben, wie die eudiometrische Analyse, sondern es muss auch das relative Verhältniss der Grubengas- und Wasserstoffmengen durch die Oxydation keine Modification erleiden. Es schien jedoch geboten, das Gas nicht wie bisher über Wasser aufzufangen, sondern nach der Bunsen'schen Methode in Röhrchen, damit es während der Dauer der Analysen keine Veränderung in seiner Zusammensetzung erleiden konnte. Das so gewonnene Gas ergab nun:

Ursprüngliches Gas.

	Volum red. auf 0° C. und M. Druck.
Ursprüngliches Volum	35·43
Nach Zusatz von Sauerstoff.	.104·77
Nach Zusatz von Luft.	.181·53
Nach der Explosion	.131·79
Nach Absorption der CO_2.	.113·98
Nach Zusatz von Wasserstoff.	.303·06
Nach der Explosion	.143·91.

Die letzte Contraction ergibt, dass:

$$\frac{159\cdot15}{3} = 53\cdot05 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben waren, dass das Gas mithin 60·93 Vol. Stickstoff enthielt. Da nun den 76·76 Vol. zugesetzter Luft, 60·73 Vol. Stickstoff entsprechen, so war das Gas als luftfrei anzusehen. Man erhält ferner für die Volumeinheit des Gases:

Contraction ... = 1·4039
Kohlensäure. . = 0·5027.

An Sauerstoff waren vorhanden:

Reiner	.69·34	Vol.
In der Luft	. . .16·09	
	85·43	

also waren verbraucht worden 32·38 Vol. oder für die Volumeinheit des Gases berechnet: 0·914.

Oxydationsversuch.

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Volum des oxydirten Gases	.88·413
Nach Absorption der CO_2.	.68·875

Mithin ist das entstandene Kohlensäurevolum für die Volumeinheit berechnet: 0·221.

Analyse des Gases nach der Oxydation und Absorption der durch die Oxydation gebildeten Kohlensäure.

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	41·240
Nach Zusatz von Sauerstoff.	.100·980
Nach der Explosion	38·638
Nach Absorption der CO_2.	25·794
Nach Zusatz von Wasserstoff	99·140
Nach der Explosion	26·130

Gemäss der letzten Contraction sind:

$$\frac{63 \cdot 01}{3} = 21 \cdot 00 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben, das Gas enthielt mithin 4·794 Vol. Stickstoff oder 6·065 Vol. Luft, so dass das Volum des brennbaren Gases sich zu

35·175

bestimmt. Es ist demgemäss für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction .	.1·772
Kohlensäure	.0·365.

Es waren ferner an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	.59.74	Vol.
In der Luft. .	. 1·27	
	61·01	

mithin sind 40·01 Vol. Sauerstoff verbraucht worden, oder für die Volumeinheit berechnet:

1 137.

Berechnet man nun diese Analysen, so ergibt sich zunächst durch Auflösung der drei Gleichungen:

$$x + y + z = 1 \cdot 000$$
$$\frac{3x}{2} + 2y + \frac{z}{2} = 1 \cdot 404$$
$$y + z = 0 \cdot 503$$

für die Zusammensetzung des ursprünglichen Gases:

Wasserstoff	.0·497
Grubengas.	.0·271
Kohlenoxyd...	.0·232
	1·000

und demgemäss für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 248$$
$$2y = 0 \cdot 542$$
$$\frac{z}{2} = 0 \cdot 116$$
$$0 \cdot 906$$

während 0·914 experimentell gefunden wurden.

Der Oxydationsversuch ergab ferner, dass die Volumeinheit des Gases: 0·221 Vol. Kohlenoxyd enthielt, was mit dem Resultate der eudiometrischen Analyse befriedigend übereinstimmt.

Für die Zusammensetzung des oxydirten Gases endlich findet man durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 1 \cdot 772$$
$$y = 0 \cdot 365$$

Wasserstoff	= 0·674
Grubengas	= 0·365
	1·039

und für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 337$$
$$2y = 0 \cdot 730$$
$$1 \cdot 067$$

während 1·137 gefunden wurden.

Es ergibt sich endlich im ursprünglichen Gase:

$$CH_4 : H = 1\cdot00 : 1\cdot83$$

im oxydirten dagegen:

$$CH_4 : H = 1\cdot00 : 1\cdot85$$

also scharf dasselbe Verhältniss. Angesichts dieser Zahlen kann man es für erwiesen erachten, dass die Spaltung des Äthylalkoholes der des Methylalkoholes analog verläuft.

Es erübrigte nun noch, eine Frage zu entscheiden. Es tritt nämlich, so wie der Alkoholdampf mit dem erhitzten Zinkstaub in Berührung kommt, ein entschiedener Acetylengeruch auf, und auch die geringe bei dem oben angeführten Oxydationsversuch beobachtete Volumvergrösserung deutete darauf hin, dass ein kohlenstoffreiches Gas vorhanden sein musste. Ich sammelte daher eine grössere Gasmenge in einem Gasometer und liess dieselbe im langsamen Strome durch eine starke ammoniakalische Lösung von Silbernitrat streichen. Es bildeten sich in der That geringe Mengen eines weissen, am Lichte sofort nachdunkelnden Niederschlages. Die Mengen des in dem Gas vorhandenen Acetylens sind minimale, deren Ursprung wohl in einer secundären Zersetzung des Grubengases durch den erhitzten Zinkstaub zu suchen ist. Berthelot (Gmelin, Handbuch Supplem. pag. 145) hat ja eine derartige Zersetzung des Grubengases constatirt.

Ganz anders verläuft nun die Reaction, wenn man während des Versuches die Temperatur derart regulirt, dass der Zinkstaub nie ins Glühen kommt. In diesem Falle zersetzt sich der Alkohol glatt in Äthylen und Wasser, welches dann durch weitere Reaction des Zinkstaubes zu Wasserstoff reducirt wird. Es ist das um so auffallender, als man nach Analogie der Reduction des Methylalkoholes zu Grubengas hätte erwarten sollen, dass der Äthylalkohol zu Äthan reducirt würde nach der Gleichung:

$$C_2H_6O + Zn = ZnO + C_2H_6$$

Der Versuch wurde ganz in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, und das Gas zunächst über Wasser aufgefangen. Dem äusseren Anscheine nach verlief die Reaction ganz wie bei den oben erörterten Versuchen, nur brannte das resultirende Gas mit stärker leuchtender Flamme.

Es wurde die bei dem ersten Versuch gewonnene Gasprobe gleichzeitig zwei Analysen unterzogen, nämlich einer absorptiometrischen mittelst rauchender Schwefelsäure, und einer eudiometrischen. Die erstere ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	.85·198
Nach der Absorption	76·989

es beträgt mithin die Volumverringerung für die Einheit des Volums berechnet:

0·0963.

Die eudiometrische Analyse desselben Gases ergab ferner:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	39·658
Nach Zusatz von Sauerstoff.	.147·11
Nach Zusatz von Luft	.239·99
Nach der Explosion .	.178·04
Nach Absorption der CO_2.	.168·30.

Es berechnet sich also hieraus für die Volumeinheit des Gases:

Contraction .	.1·5622
Kohlensäure .	.0·2456

Es war ferner an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	.107·45	Vol.
In der Luft.	19·47	
	126·92	

Da nun den 92·88 Vol. zugesetzter Luft 73·41 Vol. Stickstoff entsprechen, so ergibt sich das Volum des unverbraucht gebliebenen Sauerstoffes zu 94·89 und das des verbrauchten zu 32·03 oder für die Einheit des Volums berechnet

0·80765.

Löst man nun die beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 2y = 1\cdot5622$$

$$2y = 0\cdot2456$$

auf, so findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff.	.0·8777
Äthylen	.0·1228
	1·0005

dem enspräche als theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0\cdot 4388$$

$$3y = 0\cdot 3684$$

$$0\cdot 8072$$

was mit der experimentell gefundenen Zahl übereinstimmt. Auch die Übereinstimmung zwischen dem absorptiometrisch und eudiometrisch ermittelten Äthylengehalt ist eine annähernde:

I.	0·0963
II.	0·1228
Differenz..	.0·0265.

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	58·03
Nach Zusatz von Sauerstoff	.110·76
Nach Zusatz von Luft.	.216·52
Nach der Explosion	.124·92
Nach Absorption der CO_2.	.109·14
Nach Zusatz von Wasserstoff.	.214·73
Nach der Explosion	.145·64.

Gemäss der bei der letzten Explosion eingetretenen Contraction sind:

$$\frac{69\cdot 09}{3} = 23\cdot 03 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben, also waren 86·11 Vol. Stickstoff vorhanden, und da den 105·76 Vol. zugesetzter Luft 83·59 Vol. Stickstoff entsprechen, so war das Gas durch 2·52 Vol. Stickstoff, respective 3·19 Vol. Luft verunreinigt, so dass das Volum des brennbaren Gases

54·84

betrug, und man für die Volumeinheit des brennbaren Gases erhält:

Contraction	.1·6703
Kohlensäure	.0·2878.

An Sauerstoff waren vorhanden:

Reiner	.52·73
In der zugesetzten Luft.	.22·17
In der verunreinigenden Luft.	0·67
	75·57

also sind 52·54 Vol. Sauerstoff, oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

0·9581 Vol. Sauerstoff

verbraucht worden. Durch Auflösung der oben angeführten Gleichungen erhält man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	.0·9216
Äthylen .	.0·1439
	1·0655

während die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes sich ergibt zu

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 4608$$

$$3y = 0 \cdot 4317$$

$$0 \cdot 8925$$

was mit der experimentell gefundenen Zahl hinreichend genau übereinstimmt.

Das Gas wurde nun durch Brom geleitet, das in einem Pettenkofer'schen Rohr unter Wasser geschichtet war, und dann nachdem es eine mit Kalilauge gefüllte Waschflasche passirt hatte, über Wasser aufgefangen. Es zeigte sich schon insofern eine Veränderung, als das Gas nach der Behandlung mit Brom mit kaum leuchtender Flamme verbrannte, während das ursprüngliche Gas eine stark leuchtende Flamme gegeben hatte. Der Inhalt des Pettenkofer'schen Rohres wurde nach Beendigung des Versuches durch Schütteln mit verdünnter Kalilauge vom überschüssigen Brom befreit. Es hinterblieb ein farbloses, in Wasser untersinkendes Öl, das nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen

über geschmolzenem Chlorcalcium den Siedepunkt 127—128° C. zeigte, also reines Äthylenbromid ($C_2H_4Br_2$) war.

Die Untersuchung des aus dem Absorptionsapparat ausgetretenen Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	42·02
Nach Zusatz von Sauerstoff	95·50
Nach Zusatz von Luft.	...166·89
Nach der Explosion	.109·97
Nach Absorption der CO_2..	.109·60
Nach Zusatz von Wasserstoff.	.220·67
Nach der Explosion	77·02.

Man findet auf Grund dieser Daten, dass das Gas durch 6·68 Vol. Luft verunreinigt war, dass das Volum des brennbaren Gases mithin:

35·34

betrug. Man erhält demnach für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction .	.1·6106
Kohlensäure	.0·0105.

Ferner bestimmt sich die Menge des verbrauchten Sauerstoffes bezogen auf die Volumeinheit des brennbaren Gases zu:

0·6214.

Alle diese Zahlen beweisen, dass das Gas Wasserstoff war, denn die etwas zu hoch gefundenen Werthe für die Contraction und den verbrauchten Sauerstoff lassen sich wohl ohne Zweifel auf Spuren unabsorbirt gebliebenen Äthylens zurückführen.

Wenn nun auch diese Versuche mit hinreichender Gewissheit die Zersetzung des Alkoholes in Äthylen und Wasserstoff erwiesen, so schien es mir doch wünschenswerth, durch einen genau durchgeführten Versuch wenigstens approximativ die Zersetzungsgleichung:

$$C_2H_6O + Zn = ZnO + C_2H_4 + H_2$$

nach der gleiche Volumina Äthylen und Wasserstoff entstehen sollten, zu prüfen. Zu dem Ende wurde mit der grössten Sorgfalt

entwässerter Alkohol über Zinkstaub destillirt, der gleichfalls durch Erwärmen in einem Strom von trockenem Wasserstoffgas getrocknet war, und das Gas nicht wie bisher über Wasser, sondern in Bunsen'schen Röhrchen aufgesammelt.

Die Analyse der so gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	36·30
Nach Zusatz von Sauerstoff	.125·03
Nach der Explosion	70·99
Nach Absorption der CO_2.	56·69
Nach Zusatz von Wasserstoff.	.171·82
Nach der Explosion	9·09

Gemäss der letzten Contraction sind:

$$\frac{162 \cdot 73}{3} = 54 \cdot 24 \text{ Vol. Sauerstoff}$$

unverbraucht geblieben, das Gas enthielt mithin 2·45 Vol. Stickstoff, respective 3·10 Vol. Luft. Demnach ist das Volum des brennbaren Gases:

33·20

und man erhält für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction	.1·627
Kohlensäure	.0·430.

An Sauerstoff waren vorhanden:

Reiner	.88·73
In der Luft	0·65
	89·38

so dass man für den verbrauchten Sauerstoff 35·14, oder für das Volum 1 berechnet:

1·058

erhält. Die Auflösung der beiden oben angeführten Gleichungen ergibt nun für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	.0·798
Äthylen	.0·215
	1·013

so dass die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes ist:

$$\frac{x}{2} = 0\cdot399$$
$$3y = 0\cdot645$$
$$\overline{\phantom{3y = {}}1\cdot044}$$

was mit der experimentell gefundenen Zahl vollkommen übereinstimmt.

Fragen wir uns nun nach dem Grund der Modification in der Zusammensetzung des Gases, so können wir denselben einestheils in der doppelten Absorption finden, die das Gas vor seinem Eintritt in die Sammelröhrchen zu erleiden hat, denn es wirken sowohl der sich in dem leeren Kolben verdichtende Alkohol als auch das vorgeschaltete Wasser absorbirend. Der Einfluss des Letzteren lässt sich freilich eliminiren, da es sich bei hinreichend langer Dauer des Versuches mit den Gasen sättigen wird; anders verhält es sich dagegen mit dem Alkohol, der sich stets erneuert, so dass also die Absorption während des ganzen Versuches andauert. Anderentheils treten wahrscheinlich Condensationen ein, eine Erscheinung, die bei allen ungesättigten Gasen eine ganz gewöhnliche ist. Es ist mir bis jetzt nicht gelungen, zu klarer Einsicht über diese Vorgänge zu gelangen, allein die Erfahrungen, die ich bei den alsbald zu besprechenden Versuchen mit höheren Alkoholen gemacht habe, machen es mir im höchsten Grade wahrscheinlich, dass auch das Äthylen polymerisirt wird.

Um nun zu untersuchen, ob höher constituirte Alkohole in ähnlicher Weise zersetzt werden, habe ich die Einwirkung des Zinkstaubes auf

Propyl- und Isopropyl-Alkohol

studirt. Diese Untersuchung schien mir um so mehr geboten zu sein, als sie geeignet war, über den Mechanismus der Zersetzung einiges Licht zu verbreiten. Es waren nämlich zwei Fälle möglich. Entweder das Hydroxyd entnahm das zweite zur Wasserbildung nöthige Wasserstoffatom dem ihm benachbarten Kohlenstoffatome, in welchem Falle beide Propylalkohole dasselbe Propylen bilden mussten:

$$\begin{array}{l} CH_2 \quad OH \\ | \\ CH \quad\; H \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O \text{ und } \begin{array}{l} CH_2 \quad H \\ | \\ CH \quad OH \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O$$

oder aber der primäre Alkohol konnte das zweite der Theorie noch mögliche Propylen liefern, nach dem Schema:

$$\begin{array}{l} CH_2 - OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 - H \end{array} = \begin{array}{c} CH_2 - CH_2 \\ \diagdown \diagup \\ CH_2 \end{array} + H_2O.$$

Das Experiment hat erwiesen, dass der erste Fall, der ja auch a priori der wahrscheinlichere war, eintritt.

Die Versuche sind hier schon mit einigen Schwierigkeiten verbunden, insofern das Propylen sich gerne polymerisirt, so dass die erhaltenen Gasproben nur wenig Propylen enthalten. Man kann diese Schwierigkeit bis zu einem gewissen Punkte dadurch umgehen, dass man die Temperatur des Zinkstaubes so niedrig wie möglich hält, im anderen Falle erhält man nur Wasserstoff und ein durch fractionirte Destillation unentwirrbares Gemenge von ungesättigten Verbindungen. Ganz lässt sich die Bildung der Polymeren nie vermeiden, denn es tritt stets, wie sorgfältig die Versuche auch ausgeführt werden, eine lästige Dampfentwicklung auf, wodurch das Gas und die daraus dargestellten Bromüre verunreinigt werden. Immerhin ist es mir aber gelungen, die oben angedeuteten Resultate in unzweideutiger Weise festzustellen.

Reiner, primärer Propylalkohol vom Siedepunkt 96—98° C. wurde über Zinkstaub destillirt, und das sich entwickelnde Gas theils in Bunsen'schen Röhrchen, theils in einem Gasometer über Wasser aufgefangen. Die Analyse dieses Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	40·23
Nach Zusatz von Sauerstoff	107·09
Nach Zusatz von Luft	212·17
Nach der Explosion	138·08
Nach Absorption der CO_2	106·68

Es berechnet sich also für die Volumeinheit des Gases:

Contraction	.1·842
Kohlensäure	.0·781

und man findet durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2}+\frac{5y}{2}=1\cdot842$$
$$3y=0\cdot781$$

für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	= 0·738
Propylen	.= 0·294
	1·032

Es waren an Sauerstoff vorhanden:

Reiner	.66·86
In der Luft	.22·02
	88·88.

Da nun den 105·08 Vol. zugesetzter Luft 83·06 Vol. Stickstoff entsprechen, so ergibt sich für den unverbrauchten Sauerstoff 23·62, und mithin für den verbrauchten 65·26 oder für die Volumeinheit berechnet

1·622

während die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes ist:

$$\frac{x}{2}=0\cdot369$$
$$\frac{9y}{2}=1\cdot323$$
$$1\cdot692$$

womit die gefundene Zahl befriedigend übereinstimmt.

Das Gas wurde nun mit Brom in der beim Äthylen beschriebenen Weise behandelt. Es resultirte nach dem Entfernen des überschüssigen Broms durch Alkali eine farblose in Wasser untersinkende Flüssigkeit, die nach dem Trocknen über geschmolzenem Chlorcalcium den Siedepunkt 142—143° C. zeigte. Eine Brombestimmung ergab:

0·2000 Grm. Substanz lieferten 0·3736 Grm. Ag Br.

Dem entsprechen:

	ber. für $C_3H_6Br_2$
Br = 79·48%	79·20%

Die Untersuchung des vom Brom nicht absorbirten Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	.33·41
Nach Zusatz von Sauerstoff	.63·82
Nach der Explosion	.14·83
Nach Absorption der CO_2	.14·78.

Es ist demnach für die Einheit des Gasvolums:

Contraction = 1·47.

Ferner ist die Menge des verbrauchten Sauerstoffes

30·41—14·78 = 15·63

oder für die Volumeinheit berechnet:

0·47.

Bedenkt man nun, dass für Wasserstoff:

Contraction . = 1·5
Verbrauchter O = 0·5

ist, so kann man das untersuchte Gas als reinen Wasserstoff ansprechen:

Dieser Versuch hatte also ergeben, dass der Propylalkohol sich ganz wie der Äthylalkohol zersetzt hatte, und zwar war das Propylen:

$$CH_2 = CH — CH_3$$

entstanden, insofern:

$CH_2Br — CHBr — CH_3$ bei 143° C. das isomere
$CH_2Br — CH_2 — CH_2Br$ dagegen bei 160° siedet.

Die Zersetzung des Isopropylalkoholes (Siedepunkt 83 bis 84° C.) wurde genau unter denselben Bedingungen durchgeführt. Das ursprüngliche Gas ergab bei der eudiometrischen Analyse:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	30·88
Nach Zusatz von Sauerstoff	92·65
Nach Zusatz von Luft...	199·35
Nach der Explosion	142·41
Nach Absorption der CO_2	116·60.

Aus diesen Daten berechnet sich für die Volumeinheit des Gases:

Contraction	1·844
Kohlensäure	0·836

und durch Auflösung der beiden Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + \frac{5y}{2} = 1\cdot844$$
$$3y = 0\cdot836$$

findet man für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·766
Propylen	0·278
	1·044

Den 106·70 Vol. zugesetzter Luft entsprechen:

84·34 Vol. Stickstoff und 22·36 Vol. Sauerstoff

es waren mithin an Sauerstoff 84·13 Vol. vorhanden, von denen 32·26 Vol. unverbraucht geblieben waren, so dass man für die Menge des verbrauchten Sauerstoffes 51·87 oder für die Volumeinheit des Gases berechnet:

1·679 erhält.

Die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes wäre:

$$\frac{x}{2} = 0\cdot383$$
$$\frac{9y}{2} = 1\cdot251$$
$$1\cdot634$$

Die Analyse einer bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gasprobe ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	32·58
Nach Zusatz von Sauerstoff	115·25
Nach Zusatz von Luft	195·38
Nach der Explosion	134·45
Nach Absorption der CO_2	106·96.

Es berechnet sich aus diesen Versuchsdaten für die Einheit des Volums:

Contraction	1·870
Kohlensäure	0·844
Verbrauchter Sauerstoff	1·714

und man findet hieraus für die Zusammensetzung des Gases:

Wasserstoff	0·778
Propylen	0·281
	1·059

sowie für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 389$$

$$\frac{9y}{2} = 1 \cdot 264$$

$$1 \cdot 653.$$

Diese beiden Analysen weisen also unzweideutig darauf hin, dass auch der Isopropylalkohol in Wasser und Propylen gespalten worden war. Es ist aber des Weiteren auch der Nachweis geführt worden, dass die beiden Alkohole dasselbe Propylen liefern. In der That, das aus Isopropylalkohol dargestellte Gas lieferte bei der Behandlung mit Brom ein bei 143° C. siedendes Bromür, dessen Analyse ergab:

0·578 Grm. Substanz lieferten 1·0602 Grm. AgBr.

Dem entsprechen

	ber. für $C_3H_6Br_2$
Br = 79·79%	79·20%

Die Analyse endlich des vom Brom nicht absorbirten Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	29·07
Nach Zusatz von Sauerstoff	85·78
Nach der Explosion	43·83
Nach Absorption der CO_2.	43·04
Nach Zusatz von Wasserstoff.	.232·00
Nach der Explosion	108·02.

Es ergibt sich aus diesen Daten auf Grund oben ausführlich besprochener Rechnungen, dass das Gas durch 2·18 Vol. Luft verunreinigt war, dass mithin das Volum des brennbaren Gases:

26·89

betrug.

Die Menge der durch die Verpuffung gebildeten Kohlensäure ist zu vernachlässigen. Man findet ferner für die Volumeinheit des brennbaren Gases:

Contraction	.1·56
Verbrauchter Sauerstoff	.0·59

wodurch das Gas als Wasserstoff identificirt wird.

Fassen wir also das Resultat der zuletzt besprochenen Versuche zusammen, so ergibt sich zunächst, dass die Zersetzung beider Propylalkohole der des Äthylalkoholes ganz analog verläuft, und dass ferner beide dasselbe Propylen liefern.

Es ist von Interesse, hervorzuheben, dass Claus und Kerstein (Ber. d. deutsch. chem. Ges. IX, pag. 695) bei der Destillation von Glycerin mit Zinkstaub, gleichfalls Propylen erhalten haben, und zwar dasselbe Propylen, wie ich es aus den beiden Alkoholen dargestellt habe, da das von den genannten Forschern erhaltene Bromür gleichfalls den Siedepunkt 142—143° C. zeigte.

Ich habe endlich, um die Zersetzung eines noch höher constituirten Alkoholes kennen zu lernen, Versuche mit dem Isobutylalkohol ausgeführt. Wenn schon bei den Propylalkoholen die Schwierigkeit, die Polymerisation hintanzuhalten, eine nicht unbedeutende war, so erwies sich dieselbe bei dem Isobutylalkohol trotz vielfach variirter Versuche als unüberwindlich. Wie dem aber auch sei, so hat sich doch durch die Untersuchung des Gases das unzweifelhaft feststellen lassen, dass auch der Isobutylalkohol

eine Zersetzung erleidet, die der des Äthylalkoholes, so wie der beiden Propylalkohole ganz analog ist.

So erhielt ich bei einem Versuch ein Gas, dessen Analyse ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	29·87
Nach Zusatz von Sauerstoff	.117·71
Nach Zusatz von Luft.	.204·46
Nach der Explosion	.158·25
Nach Absorption der CO_2	.150·65.

Daraus folgt für die Einheit des Gasvolumens:

Contraction	.1·55
Kohlensäure	.0·25

und gemäss den Gleichungen:

$$\frac{3x}{2} + 3y = 1 \cdot 55$$

$$4y = 0 \cdot 25$$

$$\text{Wasserstoff} = 0 \cdot 91$$

$$\text{Butylen.} = 0 \cdot 06$$

$$\overline{\quad 0 \cdot 97}$$

danach ist die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\frac{x}{2} = 0 \cdot 45$$

$$6y = 0 \cdot 36$$

$$\overline{\quad 0 \cdot 81}$$

während, wie aus den obigen Daten leicht berechnet werden kann,

0·78

gefunden wurde.

Die Analyse des bei einem zweiten Versuch gewonnenen Gases ergab:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	34·06
Nach Zusatz von Sauerstoff	.115·75
Nach Zusatz von Luft.	.220·54
Nach der Explosion	.166·04
Nach Absorption der CO_2.	.155·44.

Daraus ergibt sich für die Volumeinheit des Gases:

Contraction	1·60
Kohlensäure	.0·31

so dass man mit Hilfe der oben aufgestellten Gleichungen erhält:

$$\begin{aligned} \text{Wasserstoff} &= 0\cdot 91 \\ \text{Butylen} . &= 0\cdot 08 \\ \hline &\ \ 0\cdot 99 \end{aligned}$$

demzufolge erhält man für die theoretische Menge des verbrauchten Sauerstoffes:

$$\begin{aligned} \frac{x}{2} &= 0\cdot 45 \\ 6y &= 0\cdot 48 \\ \hline &\ \ 0\cdot 93 \end{aligned}$$

während der Versuch 0·91 ergeben hatte.

Es erübrigte noch den Nachweis zu liefern, dass der in dem Gas enthaltene Kohlenwasserstoff in der That ein ungesättigter, also durch Brom absorbirbarer sei. Die Analyse des von Brom nicht absorbirten Gases erbrachte diesen Beweis, ich fand nämlich:

	Volum red. auf 0° C. und 1 M. Druck.
Ursprüngliches Volum	.33·00
Nach Zusatz von Sauerstoff	.85·61
Nach der Explosion	.38·08
Nach Absorption der CO_2 .	.37·78

demnach ist für die Volumeinheit des Gases:

Contraction	.1·44
Verbrauchter Sauerstoff	.0·48

d. h. das Gas ist, da man die geringe durch die Explosion gebildete Kohlensäuremenge vernachlässigen kann, reiner Wasserstoff.

Wir können also aus diesen Versuchen folgendes Resultat ziehen:

> Der Zinkstaub spaltet bei Temperaturen, die zwischen 300—350° C. liegen, die höheren Alkohole — vom Äthylalkohol aufwärts — in die entsprechenden Olefine und Wasserstoff. Der Methylalkohol wird unter denselben Bedingungen in Kohlenoxyd und Wasserstoff gespalten, und nur zum

kleinsten Theil zu Grubengas reducirt. Die analoge Zersetzung des Äthylalkoholes in Grubengas, Kohlenoxyd und Wasserstoff tritt erst bei dunkler Rothgluth ein.

Fragen wir uns nach dem Grund dieses exceptionellen Verhaltens des Methylalkoholes gegenüber den höher constituirten Alkoholen, so können wir denselben wohl nur in der festen Bindung der kettenförmig an einander haftenden Kohlenstoffatome suchen. Das Methylalkoholmolekül:

```
     H
     |
H—C—O—H
     |
     H
```

wird dem Zerfalle nicht den Widerstand entgegensetzen können, wie das Äthylalkoholmolekül:

```
    H   H
    |   |
H—C—C—O—H
    |   |
    H   H
```

dessen Stabilität durch die Verankerung der beiden Kohlenstoffatome bedeutend erhöht worden ist. Es ist gewiss kein Zufall, vielmehr eine Bestätigung für die Richtigkeit dieser Anschauung, dass auch bei den Wärmetönungen, die der Bildung der Alkohole entsprechen, dem Methylalkohol ein relativ kleiner Werth zukommt. Es ist nach Berthelot (Poggend., Beiblätter, I, pag. 671) die Wärmetönung bei den Processen:

	Differenz
$C, H_4, O = + 62\cdot0$	
$C_2, H_6, O = + 74\cdot0$	$+ 12\cdot0$
$C_3, H_8, O = + 82\cdot0$	$+ 8\cdot0$
$C_5, H_{12}, O = + 96\cdot0$	$+ 14\cdot0 = 2\times7\cdot0.$

Es nimmt also auch in dieser Reihe der Methylalkohol eine isolirte Stellung ein.

Es liessen sich ferner eine Unzahl von Zersetzungen organischer Verbindungen anführen, die nur in dem festen Aneinanderhaften der Kohlenstoffatome ihre Erklärung finden. Eines der frappantesten, auch von Wurtz (Théorie atomique, pag. 173)

angeführtes Beispiel ist das verschiedene Verhalten der Nitrile und Isocyanüre. Acetonitril:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CN \end{matrix} \quad \text{oder aufgelöst:} \quad H-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}-C\equiv N^{III}$$

indem die Kohlenstoffatome direct an einander haften, gibt bei der Behandlnng mit Alkali Essigsäure und Ammoniak, die Kohlenstoffatome können also nicht von einander getrennt werden. Dagegen gibt Methylisocyanür:

$$N^{V}\begin{matrix} /\!\!/\!\!/ C \\ \diagdown C \equiv H_3 \end{matrix}$$ [1]

in welchem die beiden Kohlenstoffatome nur durch Intervention des fünfwerthigen Stickstoffes an einander gebunden sind, bei der Behandlung mit Alkali, Methylamin und Ameisensäure, das heisst die beiden Kohlenstoffatome treten unter Zerfall des ursprünglichen Moleküles in zwei verschiedene Moleküle ein.

Freilich hat diese Festigkeit der Kohlenstoffbindung auch ihre Grenzen, insofern bei höherer Temperatur auch das Molekül des Äthylalkoholes vollständig zerfällt.

Es ist ferner hervorzuheben, dass bei dem Zerfallen des Alkoholmoleküles der Sauerstoff als Kohlenoxyd also am Kohlenstoff gebunden austritt, was gewiss für die Erklärung der von mir beobachteten Erscheinungen nicht ohne Belang ist. Insofern nämlich das Auftreten des Kohlenoxydes darauf hinzudeuten scheint, wie fest der Sauerstoff im Alkoholmolekül an dem Kohlenstoff haftet, scheint es mir unwahrscheinlich zu sein, dass die Alkohole zu gesättigten Kohlenwasserstoffen reducirt werden, die sich dann unter Abspaltung von Wasserstoff in die Olefine verwandeln, etwa nach dem Schema:

---

[1] Wurtz fasst das Isocyanür anders auf. Er nimmt ungesättigten Kohlenstoff darin an, so dass nach ihm die rationelle Formel:

$$N^{III}\begin{matrix} /\!\!/ C= \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$$

ist. Die von mir gebrauchte Formel dürfte die jetzt allgemein gebräuchliche sein.

$$C_nH_{2n+2}O + Zn = ZnO + C_nH_{2n+2}$$
$$C_nH_{2n+2} - H_2 = C_nH_{2n}.$$

Ich möchte eher glauben, dass der Zinkstaub durch Contactwirkung den Alkohol in Olefin und Wasser spaltet:

$$C_nH_{2n+2}O - H_2O = C_nH_{2n}$$

und dann erst auf den in der ersten Phase des Processes entstandenen Wasserdampf reducirend einwirkt. Das Alkoholhydroxyl würde dann, wie die mit den Propylalkoholen angestellten Versuche erweisen, dem benachbarten Kohlenstoffatom den Wasserstoff entnehmen, dessen es zur Bildung des Wassers benöthigt.

Wie leicht Wasserdampf durch erwärmten Zinkstaub reducirt wird, ist bekannt, und habe ich durch die Reduction der feuchten Kohlensäure, mich davon zu überzeugen Gelegenheit gehabt.

Freilich scheint die Reduction des Methylalkoholes gegen diese Anschauung zu sprechen, aber abgesehen davon, dass die nachgewiesenen Mengen des Grubengases nur minimale sind, könnten ja dieselben auch einem ganz analogen Process ihre Entstehung verdanken, insofern die gewiss nicht existenzfähige Verbindung CH_2 sich durch den reichlich neben ihr entstehenden Wasserstoff in Grubengas verwandeln würde. Derartige Anlagerungen von Wasserstoff sind nichts Neues, z. B. hat Berthelot (C. R. 54,515) nachgewiesen, dass das Acetylen durch nascirenden Wasserstoff in Äthylen verwandelt werden kann.